

# 饮用水中余氯检测方法的应用研究

李蓓蓓, 施江焕

(宁波市计量测试研究院, 浙江 宁波 315048)

**摘要:**以 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)分光光度法为实验原理,以自配的碘酸钾溶液、磷酸盐溶液和 DPD 溶液分别作为余氯标准、缓冲液和显色剂,利用分光光度计和便携式余氯仪进行饮用水中余氯检测的方法研究。实验比较了两种余氯标准液和两种便携式余氯仪的测试效果,并对在测试中的主要影响因素进行讨论。结果表明:该方法测定快速、结果准确,且市场粉包显色试剂与国标方法的试剂显色效果一致,基本可满足饮用水中余氯现场快速测定。

**关键词:**碘酸钾;余氯;分光光度法;便携式余氯仪;城市供水

中图分类号:X832;O657.32;R123.1;O613.42

文献标志码:A

文章编号:1674-5124(2014)06-0045-04

## Research on testing method of residual chlorine in drinking water

LI Bei-bei, SHI Jiang-huan

(Ningbo Institute of Metrology and Testing, Ningbo 315048, China)

**Abstract:** The test method of residual chlorine in drinking water was investigated in this paper by using the spectrophotometer and the portable residual chlorine analyzer. Some experiments were developed based on N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine spectrophotometric principle. Some solutions, including potassium iodate, phosphate and DPD, were used in these experiments acting as residual standard, buffer and chromogenic agent individually. Therefore, two kinds of residual chlorine standard solutions were compared with test results from two kinds of portable residual chlorine analyzers, and the main effect factors were discussed. It was demonstrated in the results that this method is rapid and accurate. And the required powder chromogenic agent that has coherent color effects with the national standard can be purchased, and be adapted to rapid testing residual chlorine in drinking water.

**Keywords:** potassium iodate; residual chlorine; spectrophotometry; portable residual chlorine analyzer; urban water supply

## 0 引言

目前,我国城市供水、医疗废水、工业废水和生活污水的消毒处理和灭菌,主要是通过加氯实现<sup>[1]</sup>。次氯酸钠、次氯酸钙、液氯、氯胺等作为主要的加氯消毒试剂,与水经过一定时间的接触,部分被水中可氧化物质消耗,剩余的次氯酸、次氯酸盐离子和溶解的单质氯气分子组成游离余氯。若水中含有氨、胺类

及氨基酸类氮化物时,还会生成一氯胺、二氯胺、三氯胺等化合余氯,游离余氯和化合余氯统称总余氯<sup>[2]</sup>。余氯能持续消毒杀菌,保持供水的安全性。但过量的游离余氯会与水中某些有机物生成一系列氯代烃类,如三氯甲烷、溴仿、一溴二氯甲烷等具有致畸、致癌和致突变的“三致”物质,对人体健康造成严重危害,也会水生生物及生态环境造成不良影响<sup>[3-6]</sup>。

收稿日期:2014-03-05;收到修改稿日期:2014-04-23

作者简介:李蓓蓓(1985-),女,安徽砀山县人,工程师,硕士,研究方向为水中余氯分析检测。

GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定,与氯接触 30 min 后出厂的自来水中游离余氯质量浓度不少于 0.30 mg/L,管网末梢水游离余氯不少于

0.05 mg/L。目前, *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)滴定法和分光光度法是常用的测定水质中游离氯和总余氯的标准方法。本实验采用 DPD 分光光度法,以两种余氯标准溶液配制系列余氯浓度值,分光光度计测定吸光度值绘制线性曲线,并利用两种便携式 DPD 余氯仪进行标准余氯值测试。结果显示,市场粉包与国标的显色剂溶液相比,显色效果接近,但误差略大且显色稳定时间较短,片剂的显色效果不如粉剂效果好。碘酸钾溶液作为标准余氯溶液替代液,跟高锰酸钾溶液相比,与氯显色反应更接近,结果也较为精确。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

在 pH 6.2~6.5 条件下,水中余氯可与 DPD(*N,N*-二乙基-1,4-苯二胺)反应生成红色化合物,于 515 nm 波长处测定其吸光度,吸光度值与余氯质量浓度的关系遵守朗勃-比尔定律。高锰酸钾标准溶液中高锰酸钾量与 DPD 和所标示余氯生成的红色相似,可以作为余氯标准替代溶液<sup>[2,7]</sup>。碘酸钾标准溶液,在酸性条件下与碘化钾发生如下反应:  $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$ ,  $I_2 + I^- = [I_3]^-$ , 生成的碘单质或  $[I_3]^-$  与 DPD 显色反应,替代氯分子作为标准,两者比例关系为 1:1<sup>[8]</sup>。

### 1.2 仪器与试剂

1) 仪器。可见分光光度计 721G(上海精密科学仪器); 哈希 PCH 便携式余氯比色计(美国哈希); SYL-1 余氯仪(上海听瑞仪器仪表有限公司)。

2) 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.5)。称取 12 g 无水磷酸氢二钠和 23 g 无水磷酸二氢钾溶于水中,再加入 100 mL 溶有 0.4 g 乙二胺四乙酸二钠( $Na_2$ -EDTA)水溶液,转移至 500 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,可选择加入 0.01 g 氯化汞或 2 滴甲苯,以防止霉菌生长。

3) *N,N*-二乙基-对苯二胺(DPD)指示剂。称取 0.5 g 无水合 DPD 盐酸盐溶于含有 8 mL(1+3)硫酸和 0.1 g EDTA 二钠盐的高纯水中,稀释至 500 mL,贮于棕色瓶中,于 0~4 °C 暗处保存。

4) 高锰酸钾标准储备液[ $C(Cl_2)=1000$  mg/L]。称取 0.8910 g 优级纯高锰酸钾( $KMnO_4$ )用纯水溶解并稀释至 1000 mL,摇匀储存于棕色瓶中,暗处保存。

5) 高锰酸钾标准使用液[ $C(Cl_2)=10$  mg/L]。移取 10 mL 储备液 4), 稀释至 1000 mL。使用当天配制,装入棕色瓶中。

6) 碘酸钾标准储备液(1.006 g/L)。称取 1.006 g 基准碘酸钾试剂( $KIO_3$  经 120~140 °C 烘干 2h) 溶于纯水,转入 1000 mL 容量瓶稀释定容,混匀,暗处保存。

7) 碘酸钾标准使用液(10.06 mg/L)。移取 10 mL 储备液 6)于 1000 mL 容量瓶中,加入约 1 g 碘化钾,

稀释至标线,混匀。使用当天配制,装入棕色瓶中。1.0 mL 此标准使用液含 10.06  $\mu$ g  $KIO_3$ , 相当于 0.141  $\mu$ mol(10.0  $\mu$ g)  $Cl_2$ 。

8) 硫酸溶液[ $C(H_2SO_4)=1.0$  mol/L]。移取 5.4 mL 浓  $H_2SO_4$  至 80 mL 水中,待溶液冷却后移入 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。

9) 氢氧化钠溶液[ $C(NaOH)=2.0$  mol/L]:称取 8.0 g 氢氧化钠,溶于 80 mL 水中,待溶液冷却后移入 100 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。

10) 实验所有试剂为分析纯,所用水均为高纯水。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 $KIO_3$ 和 $KMnO_4$ 标准工作曲线的绘制

向一系列 50 mL 比色管中,分别加入 0.0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.50, 5.00, 7.50 mL 碘酸钾标准使用液,各加入约 1 g 碘化钾、0.5 mL 硫酸溶液,混匀并静置 2 min,然后加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液,稀释至标线。则各瓶中的质量浓度分别相当于 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 1.00, 1.50 mg/L 的有效氯。加入 2.5 mL 磷酸盐缓冲液和 2.5 mL DPD 指示剂,混匀,立即(2 min 内)在 515 nm 处,用 10 mm 比色皿测定吸光度。配制同上述一样质量浓度的高锰酸钾标准使用液,分别加入同比例的缓冲液和指示剂,混匀后 2 min 内测定吸光度。所得数据分别绘制质量浓度与吸光度值的标准曲线,求出回归方程式。

#### 1.3.2 固体显色试剂和便携式余氯仪的测试

选取 3 个质量浓度点的氯标准溶液,3 组平行样,一组加入自配的显色剂,另外两组分别加入固体粉包和片剂,显色 2 min 后测定吸光度,利用标准曲线计算余氯值,同时采用便携式余氯仪测定其余氯值。药片或粉剂的加入量参照厂家推荐剂量。

#### 1.3.3 重复性测定和回收率实验

以两种自来水为样本,DPD 溶液为显色剂,碘酸钾标准溶液为标准氯溶液,在最优实验条件下进行重复性测定和回收率实验,求相对标准偏差和回收率值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干扰及消除

1) 温度影响。水温在 10~35 °C 范围内对显色速度、显色稳定性和准确度影响不大<sup>[9-10]</sup>,因此选择在室温 20 °C 条件下进行实验。

2) 显色时间影响。余氯值与吸光度成正比,显色反应时间会影响吸光度,本实验在加入缓冲液和 DPD 显色剂后,观测 0~10 min 内的吸光度变化。结果显示,余氯质量浓度越高,褪色越快,2 mg/L 左右浓度的显色稳定时间约为 3 min,低质量浓度的稳定时间略长,可延长至 10 min 左右。

3) 氧化锰和六价铬的影响。饮水中干扰余氯测定的主要物质是氧化锰和铬酸盐。两种干扰物含量较低时,可通过做水样空白扣除。若水中干扰物含量较高,在加入磷酸盐缓冲液后,加入 0.5~1.0 mL 硫代乙酰胺溶液(2.5 g/L)混匀,然后再加入 DPD 指示剂,测定吸光度,记录质量浓度,从未加入硫代乙酰胺溶液处理的水样中减去此浓度即可。

4) 其他离子的影响。若水样中存在铜离子(Cu<sup>2+</sup>)和铁离子(Fe<sup>3+</sup>)等,可通过磷酸盐缓冲液和 DPD 溶液中的 Na<sub>2</sub>-EDTA 进行掩蔽。

2.2 两种余氯标准的线性曲线

将 515 nm 波长下测定的吸光度值与标准余氯值绘制工作曲线,测试数据见表 1。两种余氯标准溶液的标准曲线回归系数 *r* 分别为 0.999 3 和 0.998 6,在 0.00~1.50 mg/L 范围内,呈现较好线性关系,如图 1 所示。经比较, KIO<sub>3</sub> 和 KMnO<sub>4</sub> 两种标准相差不大, KIO<sub>3</sub> 标准溶液与 DPD 显色反应更贴近氯显色反应,余氯标准值可进行准确计算,选取 KIO<sub>3</sub> 溶液作为余氯标准溶液进行后续实验。

2.3 固体显色试剂比较和便携式余氯仪测试

将显色剂做成药片或药粉,检测时一次加入即可,携带方便,但在实验操作时,显色时间不好掌控,药片不易溶解,需外力辅助捣碎,粉剂效果稍好,但易造成粉剂洒落出去。3 组显色剂显色结果及便携式余氯仪测定结果如表 2 所示。

将 3 种显色剂的显色结果进行对照,结果表明,自配显色溶液和粉剂显色剂无显著性差异,片剂因其溶解的问题,使得显色时间无法控制,导致其显色结果偏低。分光光度计绘制标准曲线计算得到的余氯值与便携式余氯仪所测值接近,后者与标准值的差值较大些。用分光光度计检测时,每次应做标准工作曲线后再检测样品。利用便携式余氯仪进行快速测定时,需定期用配制的余氯标准进行校准。

2.4 重复性测定和回收率实验

按上述条件进行测定,结果见表 3。重复性测定的相对标准偏差为 2.84%~4.33%,加标回收率为 93.3%~106.7%,说明在该方法条件下测定余氯,具有稳定性好,准确度高的特点。

表 1 DPD 分光光度法所测吸光度与余氯标准浓度值

序号	参数	碘酸钾标准余氯浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )						高锰酸钾标准余氯浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )							
		空白	1	2	3	4	5	6	空白	1	2	3	4	5	6
1	浓度	0.00	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00	1.50	0.00	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00	1.50
	吸光度	0.000	0.034	0.061	0.086	0.134	0.253	0.374	0.000	0.032	0.059	0.089	0.132	0.237	0.358
2	校准曲线	$r=0.999\ 3, y=0.244\ 9x+0.008\ 6$						$r=0.998\ 6, y=0.232\ 2x+0.010\ 2$							

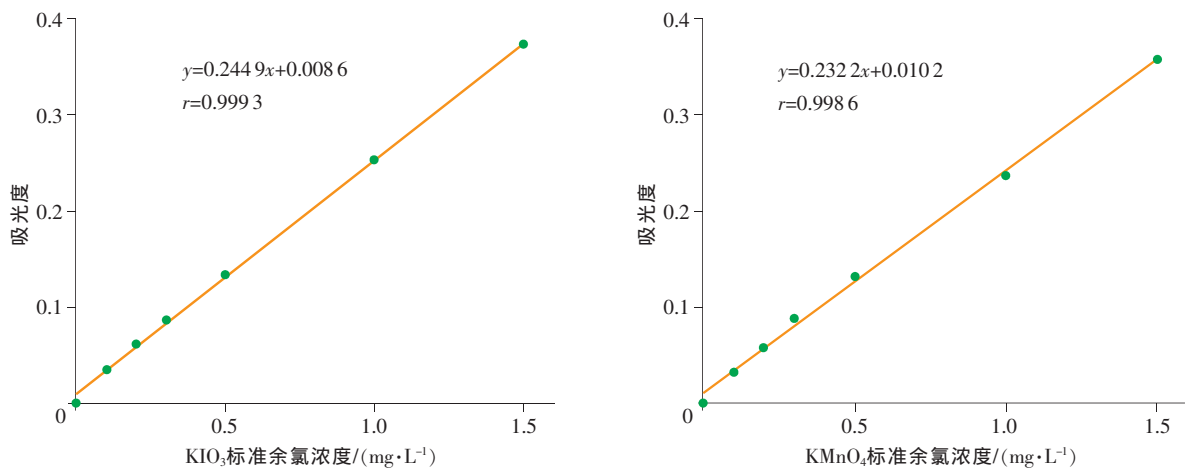


图 1 两种余氯标准线性曲线

表 2 3 种显色剂和两种便携式余氯仪测定的比较表

余氯标准值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	自配显色溶液/(mg·L <sup>-1</sup> )			片剂显色剂/(mg·L <sup>-1</sup> )			粉剂显色剂/(mg·L <sup>-1</sup> )		
	721G 光度计	哈希 PCH	SYL-1 余氯仪	721G 光度计	哈希 PCH	SYL-1 余氯仪	721G 光度计	哈希 PCH	SYL-1 余氯仪
0.20	0.20	0.21	0.19	0.17	0.19	0.18	0.22	0.23	0.19
0.50	0.51	0.49	0.53	0.42	0.39	0.41	0.52	0.49	0.47
1.00	1.01	0.93	0.98	0.82	0.87	0.83	0.97	1.12	1.04

表3 水样平行测定结果及加标回收率

样品	水样测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准偏差/%	加标量/(mg·L <sup>-1</sup> )	总测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/%
自来水 1	0.13	0.13	4.33	0.30	0.41	93.3
	0.14			0.50	0.65	104.0
	0.13			0.70	0.81	97.1
自来水 2	0.21	0.20	2.84	0.30	0.52	106.7
	0.20			0.50	0.69	98.0
	0.20			0.70	0.91	101.4

### 3 结束语

在余氯检测的应用研究中,由于游离氯标准溶液不稳定且不易获得,实验以碘酸钾为基准,酸性条件下与碘化钾反应生成碘单质和 $[I_3]^-$ ,代替游离氯做校准标准,具有很好的稳定性和较高的准确度。利用便携式余氯仪检测水中余氯,是现场快捷检测的一种手段,实验对比国外与国内品牌的余氯仪,结果显示无较大差异,说明国内余氯仪的发展已渐成熟。自配的缓冲液和显色剂与进口的余氯试剂比较显色结果,具有一致的准确度和稳定性。国内的余氯显色片剂与国外的粉剂相比,显色结果不稳定,还需进一步改进。针对饮用水较高的检测频率,从经济上来说,自配显色试剂能大大减少试剂消耗的费用,具有一定的推广价值。

#### 参考文献

- [1] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:34.
- [2] GB/T 5750.11—2006生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标 游离余氯[S].北京:中国标准出版社,2006.

- [3] Kim H, Shim J, Lee S. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water[J]. Chemosphere, 2002, 46(1):123-130.
- [4] 张红,赖永忠,刘莺,等.气相-动态顶空进样-气相色谱/质谱法间接测定饮用水源中苦味酸[J].中国测试,2013,39(1):60-63.
- [5] 马红娜,李梦耀,刘建.对氨基二甲苯胺分光光度法测定水中余氯[J].长安大学学报,2004,21(4):68-70.
- [6] 李梦耀,钱会,鲁晋南.硫脲紫外退色分光光度法测水中余氯[J].安全与环境学报,2006,6(6):82-83.
- [7] 曹连城. DPD 光度法测定水中余氯[J].环境工程,2003,21(1):65-66.
- [8] HJ 586—2010 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法[S].北京:中国质检出版社,2010.
- [9] 谢晓华,班秀健.自配余氯试剂在现场快速测定中的应用[J].城镇供水,2011(5):47-48.
- [10] 马小茹,洪陵成,李文.基于顺序定量环注射的水中余氯测定方法探讨[J].人民长江,2013,44(3):78-80.

(上接第37页)

由式(15)与式(16)相等可得:

$$F_S = \frac{N_R}{N_0} - F_{R+1} \quad (17)$$

### 5 结束语

本文介绍的方法的测量原理实质是回归了噪声系数的定义,可理解为采用定义法测量噪声系数。实际上,在使用矢量网络分析仪测量噪声系数时,无论是使用了噪声源的Y系数法,还是没有使用噪声源的定义法,测量本质都是基于矢量网络仪中测量接收机对噪声功率的测量。因此,采用传统的Y系数法和本文所介绍的定义法进行测量,测得的噪声系数的结果应该是一致的。

#### 参考文献

- [1] Rohde, Schwarz. Noise figure measurement without a noise Source on a vector network analyzer;USA, 10.2010-1EZ61\_2E[P].

- [2] Agilent Technologies. Fundamentals of RF and Microwave Noise Figure Measurement;USA,57-1[P]. 2001.
- [3] Agilent Technologies. Noise Figure Measurement Accuracy: The Y-Factor Method;USA,57-2,2001,5932-3706[P].
- [4] 蔡新泉.高频微波噪声的计量测试.无线电计量测试丛书[M].北京:中国计量出版社,1998:97-153.
- [5] 任守勤.微波噪声译文集[M].北京:科学出版社,1975:36-103.
- [6] 罗伯特·A·威特.频谱和网络测量[M].李景威,张伦,译.北京:科学技术文献出版社,1997:16-95.
- [7] 闫润卿,李惠英.微波技术基础[M].北京:北京理工大学出版社,1998:17-84.
- [8] 军用电子测量仪器应用指南[M].电子工业出版社,2001:107-150.